

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-005212

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/09  
G03G 15/02

BEST AVAILABLE COPY

(21)Application number : 11-175932

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1999

(72)Inventor : SUGIZAKI YUTAKA  
HAMANO KOICHI

## (54) IMAGE FORMING METHOD AND IMAGE FORMING DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an image forming method and an image forming device by which an image high in quality can be formed.  
**SOLUTION:** This image forming method comprises an electrifying process where a latent image carrier is electrified by an electrifying member, a latent image forming process where a latent image is formed on the latent image carrier by using coherence light, a developing process where a toner image is obtained by developing the electrostatic latent image on the latent image carrier with toner and a transfer process where the formed toner image is transferred to transfer material. In this case, in the electrifying process, the latent image carrier is electrified in a state where the electrifying member and the latent image carrier are brought into contact with each other, and the toner satisfies the peak value of  $\leq 1.0$  and a bottom value of  $\geq 0.005$  in a frequency distribution of  $q/d$  value when electrified amount of the toner under an environment where temperature is  $20^\circ$  and humidity is 50% is defined as  $q$  (fC) and grain size of the toner is defined as  $d$  ( $\mu\text{m}$ ).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 31.05.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-012431

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 30.06.2005

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-5212

(P2001-5212A)

(43)公開日 平成13年1月12日(2001.1.12)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 9/08

9/09

15/02

識別記号

1 0 1

F I

G 0 3 G 9/08

15/02

9/08

テ-マコード(参考)

2 H 0 0 3

1 0 1

2 H 0 0 5

3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 15 頁)

(21)出願番号

特願平11-175932

(22)出願日

平成11年6月22日(1999.6.22)

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 杉崎 裕

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 濱野 弘一

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(74)代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

F ターム(参考) 2H003 AA02 BB11 CC05

2H005 AA01 AA21 CA08 CA21 DA01

EA01 EA05

(54)【発明の名称】 画像形成方法および画像形成装置

(57)【要約】

【課題】 高画質の画像を形成することができる画像形成方法および画像形成装置を提供すること。

【解決手段】 潜像担持体を帯電部材により帯電させる帯電工程と、潜像担持体に可干渉光を用いて潜像を形成する潜像形成工程と、トナーにより潜像担持体上の静電潜像を現像してトナー画像を得る現像工程と、形成されたトナー画像を転写材上に転写する転写工程と、を有する画像形成方法において、前記帯電工程が、前記帯電部材と前記潜像担持体とを接触させた状態で、該潜像担持体を帯電させる工程であり、前記トナーが、温度20°C、湿度50%環境下におけるトナーの帯電量を $q$  (fC)、トナーの粒径を $d$  ( $\mu m$ )と表した場合に、 $q/d$  値の度数分布における、ピーク値が1.0以下であり、かつ、ボトム値が0.005以上である、ことを特徴とする画像形成方法および画像形成装置である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 潜像担持体を帯電部材により帯電させる帯電工程と、潜像担持体に可干渉光を用いて潜像を形成する潜像形成工程と、トナーにより潜像担持体上の静電潜像を現像してトナー画像を得る現像工程と、形成されたトナー画像を転写材上に転写する転写工程と、を有する画像形成方法において、前記帯電工程が、前記帯電部材と前記潜像担持体とを接触させた状態で、該潜像担持体を帯電させる工程であり、

前記トナーが、温度20°C、湿度50%環境下におけるトナーの帯電量を $q$  (fC)、トナーの粒径を $d$  ( $\mu$ m)と表した場合に、 $q/d$  値の度数分布における、ピーク値が1.0以下であり、かつ、ボトム値が0.005以上である、ことを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載の画像形成方法であつて、前記トナーが、少なくとも結着樹脂および着色剤を含有する着色粒子からなり、かつ、着色粒子の体積平均粒径が2.0~5.0  $\mu$ mであり、1.0  $\mu$ m以下の着色粒子が20個数%以下であり、5.0  $\mu$ mを超える着色粒子が10個数%以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項3】 潜像担持体を帯電部材により帯電させる帯電手段と、潜像担持体に可干渉光を用いて潜像を形成する潜像形成手段と、トナーにより潜像担持体上の静電潜像を現像してトナー画像を得る現像手段と、形成されたトナー画像を転写材上に転写する転写手段と、を有する画像形成装置において、

前記帯電手段が、前記帯電部材と前記潜像担持体とを接触させた状態で、該潜像担持体を帯電させる手段であり、

前記トナーが、温度20°C、湿度50%環境下におけるトナーの帯電量を $q$  (fC)、トナーの粒径を $d$  ( $\mu$ m)と表した場合に、 $q/d$  値の度数分布における、ピーク値が1.0以下であり、かつ、ボトム値が0.005以上である、ことを特徴とする画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、画像形成方法および画像形成装置に関し、さらに詳しくは、電子写真法、静電記録法、静電印刷法などに適用される画像形成方法および画像形成装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真法においては、潜像担持体上に形成された静電潜像に現像剤中のトナーを付着させ転写材である紙やプラスチックフィルム上に転写後、加熱等により定着して画像を形成する。ここで用いる現像剤は、トナーとキャリアからなる二成分現像剤と、磁性トナー等のような一成分現像剤とがあるが、二成分現像剤はキャリアが現像剤の攪拌・搬送・帯電等の機能を分担

10

20

30

40

50

するため、制御性が良い等の特徴を有しているため、現在広く用いられている。

【0003】一方、電子写真法を用いたプリンターや複写機では、ここ数年でカラー化が進み、また装置の解像度の向上から静電潜像が細密化してきている。これに伴い、静電潜像に対し忠実に現像を行い、より高画質画像を得るために、近年、トナーの小径化が進んでいる。特にデジタル潜像を有彩色トナーにより現像・転写・定着するフルカラー複写機においては、7~8  $\mu$ mの小粒径トナーを採用して、ある程度の高画質を達成している。

【0004】また、フルカラー用トナーとして種々の改善が提案されている。例えば、特開平6-75430号公報、特開平7-77825号公報には、高画像濃度でハイライト再現および細線再現等に優れた画像を得るために、トナー粒子の重量平均粒径が3~7  $\mu$ mであり、5.04  $\mu$ m以下の粒子径のトナーの含有量が40個数%より多く含有され、4  $\mu$ m以下の粒子径のトナーが20~70個数%、8  $\mu$ m以上の粒子径のトナーが2~20体積%以下、10.08  $\mu$ m以上の粒子径のトナーが6体積%以下含まれるトナーを使用する提案がされている。

【0005】また、特開平7-146589号公報には、高画像濃度でハイライト再現および細線再現等に優れた画像を得るために、トナー粒子の重量平均粒径が3.5~7.5  $\mu$ mであり、5.04  $\mu$ m以下の粒子径のトナーが35個数%より多く含有され、4  $\mu$ m以下の粒子径のトナーが15個数%より多く含有され、8  $\mu$ m以上の粒子径のトナーが2~20体積%以下、10.08  $\mu$ m以上の粒子径のトナーが6体積%以下含まれるトナーを使用する提案がされている。

【0006】さらに、特開平8-227171号公報には、転写性、クリーニング性に優れ、外添剤劣化によるトナー特性の悪化を改善するために、形状係数を規定した重量平均粒径1~9  $\mu$ mのトナーに10~90 nmの無機粉末と30~120 nmの疎水化されたケイ素化合物微粉末を添加する提案がある。

【0007】これらの文献において検討されている小粒径トナーは、トナー粒子の重量平均粒径が3~7  $\mu$ mではあるが、5  $\mu$ m以下の粒子径のトナーの割合が必ずしも大きくなく、このようなトナーを使用しても画質向上には限界がある。さらに、1  $\mu$ m以下の粒子径のトナーの含有量とトナー諸特性との関連については全く検討されていない。

【0008】さらに、これらのトナーでは、外添剤の粒度分布が広く、また、トナーの粒子に対する被覆率に関する思想も明示されていないので、体積平均粒径5  $\mu$ m以下の粒子径のトナーとした場合に、トナーに適切な粉体流動性、粉体付着性、および、帯電性を与えることができず、小粒径トナーによる画質向上は達成することができない。実際、これらの実施例に挙げられているトナ

一の粒子の重量平均粒径は、最低でも  $6 \mu\text{m}$  となっている。

【0009】また、トナーの小粒化に伴う粉体特性の低下により、トナーとキャリアとの電荷交換性が低下するため、帯電の立ち上がりが低下し、結果として電荷分布が広くなり、カブリなどの画質欠陥を発生しやすくなり、 $6 \mu\text{m}$  以下の小粒径トナーによる高画質化は実現されていないのが実状である。

【0010】トナーを小粒化してゆくと、現像に必要なトナーの帯電量が確保しづらくなり、場合によっては逆極性にトナーが帯電してしまう場合もある。帯電量の十分でないトナーや、逆極性に帯電したトナーを使用すると、画像の抜けが生じたり、非画像部のかぶりが生じ易くなる。また、帯電量が高すぎると、静電的付着力が大きくなり過ぎるために、濃度低下や画像構造の不均一化を招く。すなわち、トナーを小粒化していった場合には、トナーの粒子個々の帯電状態が、得られる画像に大きな影響を与えるため、帯電量の度数分布を適正にすることが極めて重要となる。しかし、上記文献に挙げられた各トナーの提案は、帯電量の度数分布について何ら検討されていない。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】さらに、帯電ロールによる帯電を行う場合には、帯電のばらつきが発生しやすく、高精細な画像を形成しようとする時には、帯電のばらつきによる画像欠陥が発生しやすい。特に、従来の小径トナーでは、電荷分布がシャープでないために、画像欠陥が生じていた。したがって本発明の目的は、高画質の画像を形成することができる画像形成方法および画像形成装置を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために、潜像を現像するためのトナーの帯電分布について検討した。その結果、温度  $20^\circ\text{C}$ 、湿度 50% 環境下におけるトナーの帯電量を  $q$  (fC)、トナーの粒径を  $d$  ( $\mu\text{m}$ ) と表した場合に、 $q/d$  値の度数分布における、ピーク値が 1.0 以下であり、かつ、ボトム値が 0.005 以上であると、接触帯電方式を用いた場合にも、濃度むらのない高品質の画像を得ることができることを見出した。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、潜像担持体を帯電部材により帯電させる帯電工程と、潜像担持体に可干渉光を用いて潜像を形成する潜像形成工程と、トナーにより潜像担持体上の静電潜像を現像してトナー画像を得る現像工程と、形成されたトナー画像を転写材上に転写する転写工程と、を有する画像形成方法において、前記帯電工程が、前記帯電部材と前記潜像担持体とを接触させた状態で、該潜像担持体を帯電させる工程であり、前記トナーが、温度  $20^\circ\text{C}$ 、湿度 50% 環境下におけるトナーの

帯電量を  $q$  (fC)、トナーの粒径を  $d$  ( $\mu\text{m}$ ) と表した場合に、 $q/d$  値の度数分布における、ピーク値が 1.0 以下であり、かつ、ボトム値が 0.005 以上である、ことを特徴とする画像形成方法である。

【0014】【画像形成方法】本発明の画像形成方法は、潜像担持体を帯電部材により帯電させる帯電工程と、潜像担持体に静電潜像を形成する潜像形成工程と、トナーにより潜像担持体上の静電潜像を現像する現像工程と、現像されたトナー画像を転写材上に転写する転写工程とを有する。

【0015】前記帯電工程は、特開平10-161393号公報に記載されているような帯電部材を用いればよい。前記帯電部材は、例えば、導電性基体の外周面を順次被覆する導電性ゴム層、ブリード防止層、分子内にイオン性セグメントを有するポリウレタンアイオノマーに電解質を含有させた抵抗制御層、および表面層から構成される。イオン性セグメントとしては、スルホン酸基、カルボキシル基および第三級アミノ基、あるいは、これらの塩から選ばれる。また、上記ポリウレタンアイオノマーのガラス転移温度は  $30^\circ\text{C}$  以下、体積固有抵抗率は  $10^6 \sim 10^9 \Omega \text{ cm}$  の範囲にある。電解質としては、過塩素酸リチウム、チオシアノ酸リチウム、テトラフェニル硼酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が好適に用いられている。この帯電部材がロールとして構成され、静電潜像担持体（感光体）に接触して配置されている。

【0016】潜像を形成するための露光光源としては、従来からの可干渉光（レーザー）が使用される。このような露光光源としては、如何なるものも使用可能であるが、ガスレーザーに対して著しく小型化できる半導体レーザーが好ましく用いられる。さらに、転写工程は、中間転写体を用いた転写工程を含んでもよい。

【0017】(a) 着色粒子の粒径および粒度分布  
既述の如く、潜像形成工程に供される可干渉光の波長が  $600 \text{ nm}$  以下である潜像の細線の再現性や階調性の向上を達成する上で、着色粒子の体積平均粒径としては少なくとも  $5.0 \mu\text{m}$  以下であることが必須となる。 $5.0 \mu\text{m}$  を超えると、粗大粒子の比率が大きくなり細線再現性や階調性が低下する。なお、本発明でいう「細線の再現性」とは、主として  $30 \sim 60 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $30 \sim 40 \mu\text{m}$  の幅の細線を忠実に再現可能か否かを意味し、さらに同程度の径のドットを再現し得るかについても考慮に入れたものである。

【0018】一方、着色粒子の体積平均粒径の下限値としては、 $2.0 \mu\text{m}$  以上とすることが必須となる。 $2.0 \mu\text{m}$  未満であると、トナーとしての粉体流動性、現像性、あるいは転写性が悪化し、潜像担持体表面に残留するトナーのクリーニング性が低下する等、粉体特性低下に伴う種々の不具合が生じてくる可能性がある。

【0019】以上を考慮して、着色粒子の体積平均粒径

の範囲としては2.0~5.0  $\mu\text{m}$  であり、好ましくは2.0~4.5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは2.0~4.0  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましく2.0~3.5  $\mu\text{m}$ である。

【0020】本発明においては、さらに着色粒子の粒度分布を規定する。具体的には、全着色粒子中、1.0  $\mu\text{m}$ 以下の着色粒子が20個数%以下であり、5.0  $\mu\text{m}$ を超える着色粒子が10個数%以下であるような粒度分布とすることが必須となる。

【0021】全着色粒子中1.0  $\mu\text{m}$ 以下の着色粒子が20個数%を超えると、着色粒子の非静電気的付着力が大きくなるため、クリーニング不良が生じ易くなる。さらに好ましくは、全着色粒子中1.0  $\mu\text{m}$ 以下の着色粒子が10個数%以下である。なお、全着色粒子中1.0  $\mu\text{m}$ 以下の着色粒子の個数を上記範囲とすることで、カブリも改善される。

【0022】一方、全着色粒子中5.0  $\mu\text{m}$ を超える着色粒子が10個数%を超えると、本発明の目的とするところの細線再現性の向上が達成できなくなってしまう。さらに好ましくは、全着色粒子中5.0  $\mu\text{m}$ を超える着色粒子が5個数%以下である。

【0023】また、着色粒子の粒度分布の大粒径側を規定するパラメーターとして、本発明においては5.0  $\mu\text{m}$ を超える着色粒子の個数%を用いたが、基準とする粒径を他の数値で規定することもできる。具体的には4.0  $\mu\text{m}$ を基準の粒径とした場合、全着色粒子中、4.0  $\mu\text{m}$ 以下の着色粒子が75個数%以上であることが好ましい。なお、本発明における着色粒子の体積平均粒径や粒度分布の状況から見て、全着色粒子中4.0  $\mu\text{m}$ 以下の着色粒子が75個数%以上である場合には、5.0  $\mu\text{m}$ を超える着色粒子は、一般に10個数%以下となる。

【0024】このような粒度分布の着色粒子を得るためには、粉碎法で得る場合には粉碎および分級の条件を、重合法で得る場合には重合条件を、それぞれ適宜設定すればよい。

【0025】なお、着色粒子の粒度分布は種々の方法で測定できるが、本発明においてはコールターカウンターTA2型（コールター社製）を用い、アパーチャーダイамeterを50  $\mu\text{m}$ として測定を行い、1  $\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子の個数分布を測定する時のみアパーチャーダイамeterを30  $\mu\text{m}$ として測定を行った。

【0026】具体的には、塩化ナトリウム水溶液（10 g./リットル）中に分散液（界面活性剤：トリトンX100）2~3滴と測定試料を加え、超音波分散機で1分間分散処理を行った後、上記装置を用いて測定を実施した。

#### 【0027】(b) 着色粒子

本発明において、着色粒子は、少なくとも結着樹脂および着色剤を含有する。着色粒子に含有される結着樹脂は、ガラス転移点が50~80°Cであることが好ましく、より好ましくは55~75°Cである。ガラス転移点

が50°C未満であると熱保存性が低下し、80°Cを超えると低温定着性が低下するため、それぞれ好ましくない。

【0028】また、結着樹脂の軟化点としては80~150°Cであることが好ましく、より好ましくは90~150°C、さらに好ましくは100~140°Cである。軟化点が80°C未満であると熱保存性が低下し、150°Cを超えると低温定着性が低下するため、それぞれ好ましくない。さらに結着樹脂の数平均分子量としては100~50000、重量平均分子量としては7000~50000の範囲がそれぞれ好ましい。さらに、分子量分布において、ピークを2つ以上有してもかまわない。

【0029】結着樹脂としては、トナーの結着樹脂として従来より用いられているものが特に制限なく用いられるが、スチレン系ポリマー、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー、およびスチレン-（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー、ポリエステルポリマー、エポキシ樹脂などが好ましく用いることができる。スチレン系ポリマー、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー、およびスチレン-（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーとしては、下記のスチレン系モノマー、（メタ）アクリル酸エステルモノマー、この他のアクリル系またはメタクリル系モノマー、ビニルエーテルモノマー、ビニルケトンモノマー、N-ビニル化合物モノマー等から適宜選ばれる1種または2種以上のモノマーを重合させて得られるポリマーが好適に用いられる。

【0030】スチレン系モノマーとしては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、エチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、ブチルスチレン、などのスチレン誘導体、などのスチレン誘導体が挙げられる。

【0031】また（メタ）アクリル酸エステルモノマーとしては、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸-n-オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、などの（メタ）アクリル酸エステル類、などが挙げられる。

【0032】他のアクリル系またはメタクリル系モノマーとしては、例えばアクリロニトリル、メタアクリルアミド、グリシジルメタアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレートなどが挙げられる。

【0033】またビニルエーテルモノマーとしては、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビ

ニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類が挙げられる。

【0034】また、ビニルケトンモノマーとしては、例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類が挙げられる。

【0035】また、N-ビニル化合物モノマーとしては、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドールなどのN-ビニル化合物などが挙げられる。

【0036】また、本発明においては、定着性の観点からポリエステルが結着樹脂として好適に用いられる。かかるポリエステルとしては、多価カルボン酸と多価アルコールの重縮合によって合成されるものが使用できる。

【0037】多価のアルコールモノマーとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなど脂肪族アルコール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールなどの脂環式アルコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物等のビスフェノール誘導体、多価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸などの芳香族カルボン酸およびその酸無水物、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデセニルコハク酸等の飽和および不飽和カルボン酸およびその酸無水物が使用できる。

【0038】着色粒子に含有される着色剤としては顔料粒子を用いる。本発明においては、画像の単位面積当たりのトナーの重量を低減させても、十分な画像濃度が達成でき、画像の耐水性、耐光性、あるいは耐溶剤性を確保するために、着色粒子に含まれる着色剤としては、着色力が高く、耐水性、耐光性、あるいは耐溶剤性に優れた顔料粒子を用いることが必須となる。

【0039】使用可能な顔料の種類としてはカーボンブラック、ニグロシン、黒鉛、C. I. ピグメントレッド48:1、48:2、48:3、53:1、57:1、112、122、123、5、139、144、149、166、177、178、222、C. I. ピグメントトイエロー12、14、17、97、180、188、93、94、138、174、C. I. ピグメントオレンジ31、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントブルー15:3、15、15:2、60、C. I. ピグメントグリーン7等が挙げられ、このなかでも特に、カーボンブラック、C. I. ピグメントレッド48:1、48:2、48:3、53:1、57:1、112、122、123、C. I. ピグメントトイエロー12、14、17、97、180、188、C. I. ピグメントブルー15:3が好ましい。これら

顔料は単独で使用可能な他、2種以上組み合せて使用してもよい。

【0040】本発明者らは既に、カラートナーの着色力、透明性を改善するために、メルトフラッシング法によりトナーの着色剤である顔料微粒子の結着樹脂中の分散粒子平均粒径を円相当径で0.3 μm以下にして使用する方法を提案したが(特開平4-242752号)、この手法は、着色粒子中の着色剤濃度を高くする必要のある本発明で用いられるトナーに極めて有効である。即ち、顔料粒子を結着樹脂中に分散する手段としてのメルトフラッシング法とは、顔料製造工程の顔料含水ケーキ中の水分を溶融した結着樹脂で置換する方法であり、この方法によれば、顔料微粒子の結着樹脂中の分散粒子平均粒径を円相当径で0.3 μm以下にすることが容易であり、トナーの透明性を確保でき、良好な色再現が可能となるため好ましい。

【0041】なお、本発明において顔料微粒子の結着樹脂中の分散粒子平均粒径の円相当径とは、「着色粒子の一部を取り出し、樹脂で包埋後、着色粒子中の顔料粒子の分散状態を観察できるように観察用薄片を切り出し、透過型電子顕微鏡で倍率15,000倍の拡大写真を撮影し、画像解析装置にて顔料粒子の面積を測定し、該面積に相当する円の直径を計算した値をいう。

【0042】本発明で使用されるトナーにおいて、着色粒子は体積平均粒径が5 μm以下であり、着色粒子一個あたりの着色力を高くする必要がある。特に、着色粒子を転写材上で重ねあわせて発色させるフルカラー画像の場合、着色粒子の透明性が良好でないと赤、緑等の二次色やプロセスブラックの様な三次色を表現する際、上層の着色粒子により下層の発色が疎外され、良好な色再現が為されないことがあるが、結着樹脂中の分散粒子平均粒径を円相当径で0.3 μm以下にして使用することでの問題を解決することが可能となる。

【0043】既述の如く本発明で使用されるトナーは小粒径であり、従来のより粒径の大きいトナーと同様の顔料濃度では、十分な画像濃度が得られにくい。また、本発明で使用されるトナーは小粒径であると一口に言っても、その体積平均粒径には2.0 μmから4.5 μmまでと幅があり、ベタ画像における単位面積当たりのトナーの重量(TMA)にも大きな差が出てくる。従って、必要な顔料濃度は、TMAに応じて設定することが望ましい。

【0044】TMAは着色粒子の体積平均粒径D(μm)および真比重aで決定するものであり、着色粒子中の顔料濃度C(%)は、以下の関係式(1)を満たすものとすることが望ましい。

$$25 \leq a \cdot D \cdot C \leq 90 \quad \dots \quad (1)$$

【0045】a・D・C(以下、略して「aDC」という場合がある)の値が25未満であると、着色力が十分でなく所望の画像濃度を得にくく、所望の画像濃度を得

るために現像時形成するトナーの量を多くすると、折角小径化したにも拘らず、画像光沢差が生じ、画像の厚みが増し、細線の再現性も低下し、また転写性も低下するため好ましくない。

【0046】一方、aDCの値が90を超えると、十分な画像濃度は得られるものの、少量の非画像部へのトナーの飛び散りによる地汚れが生じやすくなる、顔料の補\*

$$\begin{array}{ll} \text{シアン:} & 2.5 \leq a \cdot D \cdot C \leq 90 \\ \text{マゼンタ:} & 2.5 \leq a \cdot D \cdot C \leq 60 \\ \text{イエロー:} & 3.0 \leq a \cdot D \cdot C \leq 90 \\ \text{ブラック:} & 2.5 \leq a \cdot D \cdot C \leq 60 \end{array} \quad \cdots \quad (1-1) \quad (1-2) \quad (1-3) \quad (1-4)$$

【0048】勿論、同一色の顔料であっても化学構造式等の違いにより、着色力は異なってくるため、顔料濃度は用いる顔料の種類に応じて、好ましくは上記範囲内で適宜設定すればよい。

【0049】着色粒子は、粉碎法あるいは懸濁重合や乳化重合による重合法等、従来より公知の如何なる方法によっても製造することができるが、本発明においては粉碎法によることが望ましい。ここで、粉碎法とは、結着樹脂と着色剤、必要に応じてその他添加剤等を予備混合した後、混練機にて溶融混練し、冷却後粉碎、分級を行い規定粒度分布に揃えるものである。

【0050】【その他の添加剤】本発明においては、帯電制御を目的とした外添剤を添加することが好ましい。外添剤として使用可能な無機微粉末の材料としては、酸化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化タンクスデン、酸化鉄などの金属酸化物、窒化チタンなどの窒化物、酸化ケイ素、チタン化合物などが挙げられる。外添剤の添加量としては、着色粒子100重量部に対して、好ましくは0.05~1.0重量部であり、より好ましくは0.1~8重量部である。

【0051】トナーに上記無機微粉末を添加する方法としては、例えば、ヘンシェルミキサーに無機微粉末と着色粒子とを入れ、混合するという従来公知の方法を採用することができる。

【0052】さらに本発明においては、粉体流動性や粉体付着性等の粉体特性を良好なものとし、転写効率および帯電性の低下を防止し、環境依存性を緩和するために、外添剤として、30nm以上200nm以下の一  
20次粒子平均粒径を有する超微粒子と、5nm以上30nm未満の一次粒子平均粒径を有する極超微粒子とを含有することが好ましい。

【0053】超微粒子は、着色粒子同士、あるいは、着色粒子と潜像担持体またはキャリアとの付着力を低減させ、現像性、転写性、あるいはクリーニング性の低下を防止する働きがある。超微粒子の平均一次粒子径は、30nm以上200nm以下、より好ましくは35nm以上10  
3050nm以下、さらに好ましくは35nm以上100nm以下である。200nmを超えるとトナーから脱離しやすくなり、付着力低減効果が発揮できなくなる。

\*強効果により着色粒子の溶融粘度が上昇し定着性が悪化する、等の不具合を生ずる可能性があるため好ましくない。

【0047】また、色の違いにより着色力にも相違があり、各色毎に以下の関係式(1-1)~(1-4)を満たすものとすることが、より好ましい。

$$\text{シアン: } 2.5 \leq a \cdot D \cdot C \leq 90 \quad \cdots \quad (1-1)$$

$$\text{マゼンタ: } 2.5 \leq a \cdot D \cdot C \leq 60 \quad \cdots \quad (1-2)$$

$$\text{イエロー: } 3.0 \leq a \cdot D \cdot C \leq 90 \quad \cdots \quad (1-3)$$

$$\text{ブラック: } 2.5 \leq a \cdot D \cdot C \leq 60 \quad \cdots \quad (1-4)$$

一方、30nm未満では、後述の極超微粒子の働きをするものとなってしまう。

【0054】極超微粒子は、トナー(着色粒子)の流動性を向上させ、凝集度を低下させるとともに、熱凝集の抑制等の効果より環境安定性の向上に寄与する。極超微粒子の平均一次粒子径は、5nm以上30nm未満、より好ましくは5nm以上29nm未満、さらに好ましくは1.0nm以上29nm以下である。5nm未満であるとトナーが受けるストレスにより着色粒子表面に埋没しやすい。一方、30nm以上では、前述の超微粒子の働きをするものとなってしまう。なお、本明細書において「一次粒子径」とは球相当の一次粒子径をいう。

【0055】超微粒子としては、疎水化された酸化ケイ素、酸化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化タンクスデン、酸化鉄などの金属酸化物、窒化チタンなどの窒化物、チタン化合物からなる微粒子が挙げられ、疎水化された酸化ケイ素からなる微粒子であることが好ましい。疎水化は、疎水化処理剤により処理することにより為され、疎水化処理剤としてはクロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、シリル化イソシアネートのいずれも使用可能である。具体的にはメチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ter-ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシランなどを挙げることができる。

【0056】極超微粒子としては、疎水性のチタン化合物、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化タンクスデン、酸化鉄などの金属酸化物、窒化チタンなどの窒化物からなる微粒子が挙げられ、なかでも、チタン化合物微粒子であることが好ましい。

【0057】また、チタン化合物微粒子としては、高度に疎水性であり、焼成処理がないため凝集体を発生しにくく、外添時に分散性が良好であるメタチタン酸とシラン化合物との反応生成物であることが好ましい。また、その際のシラン化合物としては、トナーの帯電制御が良

好であり、キャリアや潜像担持体への付着性を低減できるアルキルアルコキシシラン化合物および／またはフルオロアルキルアルコキシシラン化合物が好ましく用いられる。

$$F = \sqrt{3 \cdot D \cdot \rho_t \cdot (2 \pi \cdot d \cdot$$

(上記式中、Fは被覆率(%)、Dは着色粒子の体積平均粒径(μm)、 $\rho_c$ は着色粒子の真比重、dは外添剤の一次粒子平均粒径(μm)、 $\rho_s$ は外添剤の真比重、およびCは外添剤の重量x(g)と着色粒子の重量y(g)との比(x/y)をそれぞれ表す。)

【0063】本発明においては、以上の式(2)で求められる着色粒子表面に対する外添剤の被覆率が、超微粒子F<sub>a</sub>および極超微粒子F<sub>b</sub>の双方について20%以上であり、全外添剤の被覆率の合計が100%以下であることが好ましい。なお、「全外添剤の被覆率の合計」とは、添加される各外添剤についての被覆率を個々に計算し、得られた各外添剤の被覆率を合計したもの指す。

【0064】超微粒子の被覆率  $F_a$  が 20% 未満であると、超微粒子を添加する効果が得られなくなる。超微粒子の被覆率  $F_a$  は、好ましくは 20~80%、さらに好ましくは 30~60% である。

【0065】極超微粒子の被覆率F<sub>b</sub>が20%未満であると、極超微粒子を添加する効果が得られなくなる。極超微粒子の被覆率F<sub>b</sub>は、好ましくは20~80%、さらに好ましくは30~60%である。

【0066】全外添剤の被覆率の合計が100%を超えると、遊離の外添剤が多く発生するため、潜像担持体やキャリア表面が外添剤で汚染されやすくなる。全外添剤

\* シラン、3-(ヘプタルオロイソプロポキシ)プロピルトリエトキシシラン等が使用可能である。

【0059】超微粒子と極超微粒子との2種類の外添剤を使用することにより、両者の添加による効果を併せ持つものとなる。

【0060】しかし、外添剤の添加量が全体として多過ぎると、遊離の（着色粒子に付着していない）外添剤が発生し、潜像担持体やキャリア表面が外添剤で汚染されやすくなる。また、超微粒子と極超微粒子とはともにあ

10 る程度の添加量が無ければ、両者を添加することによる効果が得られない。さらに、超微粒子の量が多過ぎると粉体流動性向上効果が得られず、極超微粒子の量が多過ぎると粉体付着性改善効果が得られない。従って、外添剤の添加量を適切にコントロールしてやる必要がある。

【0061】上記、外添剤を添加することによる効果の出現や、各種粉体特性の変動は、添加する外添剤の絶対量に依存するものではなく、着色粒子表面に対する被覆率に依存するものである。ここで、外添剤の着色粒子表面に対する被覆率とは、着色粒子表面に同径の外添剤が単層で最密充填された状態を理想状態としての被覆率100%であるとした場合に、実際の外添剤が、実際の着色粒子の表面に対してどの程度被覆しているかを%で表

[0062]

$$) \cdot C \times 100 \quad \dots \quad (2)$$

の被覆率の合計は、好ましくは40～100%、さらに好ましくは50～90%である。

30 【0067】超微粒子の被覆率  $F_a$  (%) と、極超微粒子の被覆率  $F_b$  (%) との関係としては、下式(3)を満たすことがより好ましい。

$$0.5 \leq F_b/F_a \leq 4.0 \quad \dots \quad (3)$$

この範囲を外れると、超微粒子または極超微粒子を添加する効果が得られにくくなるため好ましくない。また、超微粒子または極超微粒子を添加する効果を最適なものとするためには、下式（3'）を満たすことがさらに好ましい。

$$0.5 \leq F(b) / F(a) \leq 2.5 \quad \dots \quad (3')$$

40 【0068】トナーに上記超微粒子および極超微粒子を添加する方法としては、例えば、ヘンシェルミキサーに超微粒子、極超微粒子および着色粒子を入れ、混合するという従来公知の方法を採用することができる。

〔0069〕本発明で使用されるトナーには色再現性、透明性に影響を与えない範囲において、必要に応じて帯電制御剤、離型剤などを添加してもよい。帯電制御剤としてはクロム系アゾ染料、鉄系アゾ染料、アルミニウムアゾ染料、サリチル酸金属錯体、有機ホウ素化合物などを挙げることができる。離型剤としては、低分子量プロピレン、低分子量ポリエチレンなどのポリオレフィンや

パラフィンワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス、モンタンワックス等の天然ワックスおよびその誘導体などを挙げることができる。

【0070】(d) 帯電量  $q$  と粒径  $d$  との関係 ( $q/d$  値)

本発明に用いられるトナーは、個々の着色粒子の帶電状態を適切にコントロールすることができる。即ち、トナー全体としての帶電量ではなく、トナーの粒子個々の帶電状態が、得られる画像に大きな影響を与える。一方、トナーの粒子個々の粒径も画質に大きな影響を与えるため、トナーの粒子個々の帶電量の度数分布のみを規定したのでは、画質との関係を十分に説明できない。そこで、本発明におけるトナーにおいては、トナーの粒子個々の帶電量と粒径との関係を適正なものに規定することが好ましい。

【0071】即ち、温度 20°C、湿度 50% 環境下におけるトナーの帶電量を  $q$  (fC)、トナーの粒径を  $d$  ( $\mu\text{m}$ ) と表した場合に、 $q/d$  値の度数分布における、ピーク値が 1.0 以下であり、かつ、ボトム値が 0.005 以上であることが好ましい。なお、 $q/d$  値としては、正帶電トナーの場合には、上記数値規定がそのまま適用されるが、負帶電トナーの場合には、トナーの帶電量  $q$  (fC) の値を正負逆転させた後に、上記数値規定が適用される。

【0072】温度 20°C、湿度 50% 環境下を帶電量の測定環境としたのは、一般に室温とされる標準的な環境での帶電量を規定することが、本発明の目的とする各種性能を達成する上で最適であるためである。即ち、かかる標準的な環境で上記条件を満たすようなトナーは、多少環境条件が異なってきた場合にも、本発明の目的とするところの高画質を得る上での適切な帶電量分布を大きく外れるものではなく、極めて安定的に高性能を発揮し得る。勿論、より高温高湿や低温低湿環境において、上記帶電量分布であるようなトナーであることが好ましいことは、いうまでもない。

【0073】個々のトナーについて、 $q/d$  値を測定し、その度数分布をグラフにした場合、上限値および下限値のある大略正規分布になる。本発明において、このグラフの頂点となる点の  $q/d$  値をピーク値、下限値 (負帶電トナーの場合には、正負逆転させた後における下限値) となる点の  $q/d$  値をボトム値とする。

【0074】本発明に用いられるトナーにおいては、この  $q/d$  値の度数分布における、ピーク値が 1.0 以下であることが好ましく、より好ましくは 0.80 以下、さらに好ましくは 0.70 である。ピーク値が 1.0 を超えると、度数分布が狭くなるように設定したとしても、キャリアや感光体表面に対するトナーの付着力が大きくなるため現像性や転写性が悪化し画像濃度が低下したり、さらには、感光体表面に残留するトナーのクリーニング性が低下したりする可能性があり、好ましくな

い。また、ピーク値が 1.0 を超え、かつ電荷分布が広くなるように設定した場合には、上記同様の問題の他、個々のトナーの帶電性のばらつきが大きくなるため、現像性や転写性が不均一となる可能性がある。

【0075】一方、 $q/d$  値が 0 に近づき過ぎたり、正負逆の値となったり (即ち、逆極性トナー) すると、画像部に抜けが生じたり、非画像部にカブリが生じる場合がある。従って、 $q/d$  値の度数分布における、ボトム値を一定以上の値に保つことが望まれ、具体的には 0.005 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.01 以上、さらに好ましくは 0.02 以上、特に好ましくは 0.025 以上である。

【0076】なお、上記  $q/d$  値の度数分布における、上限値 (負帶電トナーの場合には、絶対値における上限値) となる値については、特に規定する必要はない。 $q/d$  値の度数分布は、既述の如く大略正規分布を示すものであり、ピーク値およびボトム値を規定すれば、上限値は自ずと定まつてくるからである。

【0077】 $q/d$  値の度数分布は、例えば特開昭 57-79958 号公報に示すチャージスペクトログラフ法 (以下、「CSG 法」という) により測定することができる。以下、具体的な測定方法について説明する。

【0078】図 1 は、CSG 法により  $q/d$  値の度数分布を測定するための測定装置 10 の概略斜視図である。測定装置 10 は、円筒状の胴部 12 と、その下側開口部を閉塞するフィルター 14 と、上側開口部を閉塞するメッシュ 16 と、メッシュ 16 の中央から胴部 12 内部へ突出させたサンプル供給筒 18 と、胴部 12 の下側開口部から空気を吸引する吸引ポンプ (不図示) と、胴部 12 の側面から電場 E を与える電場発生装置 (不図示) とからなる。

【0079】吸引ポンプは、胴部 12 の下側開口部のフィルター 14 を介して、フィルター 14 の全面に均一に、胴部 12 内側の空気を吸引するように設定されている。それに伴い上側開口部のメッシュ 16 から空気が流れ込み、胴部 12 内側には、垂直下方向に一定の空気流速  $V_a$  の層流が生ずる。さらに電場発生装置により、空気流と直交する方向に均一かつ一定の電場 E が与えられている。

【0080】以上のような状態とした胴部 12 の内部に、サンプル供給筒 18 から測定対象となるトナーの粒子を徐々に投下する (落下させる)。サンプル供給筒 18 先端のサンプル出口 20 から出てきたトナーの粒子は、電場 E の影響を受けなければ、空気の層流の影響を受けつつ垂直下方向に飛行し、フィルター 14 の中心 O に到達する (このとき、サンプル出口 20 とフィルター 14 との距離  $k$  がトナーの直進飛行距離となる)。フィルター 14 は粗目のポリマーフィルター等からなり、空気は十分に通すが、トナーの粒子は透過することなく、フィルター 14 上に残る。しかし電荷を帯びたトナーの

場合は、電場Eの影響を受け、中心Oよりも電場Eの進行方向に位置がずれてフィルター14上に到達する(図1中の点T)。この点Tと中心Oとの距離(変位)xを測定し、その度数分布を求ることにより、 $q/d$ 値の度数分布を求めることができる(本発明において、実際には、画像解析によりピーク値とボトム値を直接求めた。)。

【0081】より具体的に説明すると、上記のようにして測定装置10により得られた変位x(mm)と、トナーの帶電量q(fC)と、トナーの粒径d(μm)との関係は、下式(4)により表される。

$$q/d = (3\pi\eta Va/kE) \times x \quad \dots \quad (4)$$

式(4)中、 $\eta$ は空気の粘度(kg/m·sec.)、 $Va$ は空気流速(m/sec.)、kはトナーの直進飛行距離(m)、Eは電場(V/m)をそれぞれ表す。

【0082】本発明においては、式(4)の各条件が、以下の数値になるように、図1に示す測定装置10の各条件を設定して測定を行っている。

空気の粘度 $\eta = 1.8 \times 10^{-5}$  (kg/m·sec.)

空気流速 $Va = 1$  (m/sec.)

トナーの直進飛行距離 $k = 10$  (cm)

電場 $E = 1900$  V/cm

【0083】上記値を式(4)に代入すると以下のようになる。

$$q/(fC) / d (\mu m) \approx 0.09 \cdot x$$

【0084】測定対象となるトナーの粒子をサンプル供給筒18に投下するに際し、該トナーは予め帶電しておく必要がある。トナーの $q/d$ 値が上記度数分布となる必要があるのは、実際に静電潜像を現像するに際してであり、測定対象となるトナーをキャリアと混合した二成分系現像剤とした上で、装置条件に類似した条件で振とう等を行い、これを $q/d$ 値の度数分布の測定に供するものが本発明の趣旨にかなうものである。

【0085】従って、本発明においては、測定対象となるトナーの粒子の帶電条件を以下に示すように規定した(勿論、実際に静電潜像を現像する際のトナーを装置等から直接サンプリングして測定したものが、上記 $q/d$ 値の度数分布の条件を満たすことがより好ましい)。

【0086】本発明においては、トナーとキャリアとかなる、実際に使用する静電潜像現像剤をガラスビンに入れ、ターブラ振とう機にて2分間攪拌して帶電させたものを $q/d$ 値の度数分布の測定に供した。

【0087】このようにして、 $q/d$ 値の度数分布を求めることができる。勿論、本発明において、 $q/d$ 値の度数分布は以上のようなCSG法以外の方法によっても求めることができるが、CSG法によれば誤差の少ないものとなる。

【0088】【静電潜像現像剤】上記本発明で用いられるトナーは、キャリアとともに混合され、二成分系の静電潜像現像剤として使用されるのが好ましい。またキャ

リアを用いない一成分系静電潜像現像剤としても用いることができる。

【0089】本発明で用いられるトナーとともに好ましく用いられるキャリアとしては特に限定されるものではなく、鉄粉、フェライト、酸化鉄粉、ニッケル等の磁性体粒子、磁性体粒子を芯材として、その表面をスチレン系樹脂、ビニル系樹脂、エチル系樹脂、ロジン系樹脂、ポリエステル系樹脂、メチル系樹脂などの公知の樹脂で被覆し、樹脂被覆層を形成させてなる被覆樹脂型キャリア粒子、或いは結着樹脂中に磁性体微粒子を分散させてなる磁性体分散型キャリア粒子等を挙げることができる。

【0090】なかでも、樹脂被覆層を有する被覆樹脂型キャリアは、トナーの帶電性やキャリア全体の抵抗を樹脂被覆層の構成により制御可能となるため、特に好ましい。樹脂被膜層の材料としては、当業界で従来よりキャリアの樹脂被膜層の材料として使用されているあらゆる樹脂から選択することができる。また樹脂の種類は単独でも2種以上でもよい。

【0091】キャリアの粒径としては、体積平均粒子径として $50\mu m$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\sim 40\mu m$ 、さらに好ましくは $15\sim 35\mu m$ である。キャリアの体積平均粒子径を $50\mu m$ 以下とすることにより、トナー(着色粒子)の小粒径化による帶電の立ち上がりや帶電分布の悪化および帶電量の低下に由来する地汚れや濃度ムラを改善することができる。

【0092】トナーとキャリアとの混合比としては、重量比で $1:100\sim 20:100$ の範囲が好ましく、より好ましくは $2:100\sim 15:100$ の範囲、さらに好ましくは $3:100\sim 10:100$ の範囲である。

【0093】さらに、転写材上に、少なくともシアン、マゼンタ、イエローおよびブラックの4色のトナー画像を積層させて、フルカラー画像を形成する画像形成方法において、本発明の画像形成方法を適用すれば、得られる画像は、細線再現性、階調性が良好でカブリのないものであるとともに、トナーの粒径が小さいため、細線再現性、階調性およびハイライト部位粒状性が良好であるとともに、着色粒子中の顔料濃度を高くしても細線再現性、階調性、およびハイライト部位粒状性の低下が起こらず、着色粒子中の顔料濃度を高くして、転写材上に形成される画像の単位面積当たりのトナー重量を低減することができ、転写材上に形成されるトナー画像の厚みを小さく抑えられるため、視覚的に異和感を与えることのない、オフセット印刷並み、あるいはそれ以上の高画質を達成することができる。また、転写材上のトナー画像の厚みが小さいことで、その凹凸が小さく外力からの損傷を受けにくいため、形成された画像は耐性の高いものとなる。

【0094】この時、形成する各色のトナー画像において、 $1\text{cm}^2$ 当たりのトナーの重量(TMA)をそれぞ

れ0.40mg以下となるようにすることが好ましく、より好ましくは0.35mg以下、さらに好ましくは0.30mg以下である。このようにTMAを低く抑えることにより、転写材上のトナー画像の厚みを小さくすることができ、視覚的に違和感のない、オフセット印刷並みの高画質を達成することができる。また、転写材上のトナー画像の厚みが小さいことで、その凹凸が小さく外力からの損傷を受けにくいため、形成された画像は耐性の高いものとなる。

【0095】特に転写材上に、シアン、マゼンタおよびイエローの3色の各トナーによりトナー画像を積層させてなるプロセスブラックは、通常のトナーではトナー画像の厚みが大きくなりがちであり、画像の質感が低下し易かつたが、各色のTMAを低く抑えることにより、転写材上のトナー画像の厚みを十分に小さくすることができるため高画質を達成することができる。なお、プロセスブラックの鮮明な発色を期する上で、画像面積率100%の領域においてプロセスブラックを形成する場合の各色のTMAとしては0.10mg以上とすることが好ましく、より好ましくは0.12mg以上、さらに好ましくは0.15mg以上である。

【0096】勿論、ブラックトナーのみで面積率100%のブラックのベタ画像を得ようとする場合や、その他単色のトナーで面積率100%のベタ画像を得ようとする場合にも、従来のトナーではかなりの厚みになり、質感が損なわれていたが、TMAを低く抑えることにより、転写材上のトナー画像の厚みを十分に小さくすることができるため高画質を達成することができる。従つて、ブラックのトナーにより面積率100%のベタ画像を得ようとする場合のTMAとしては0.10mg以上とすることが好ましく、より好ましくは0.12mg以上、さらに好ましくは0.15mg以上であり、他の単色のトナーによる面積率100%のベタ画像の場合も同様である。

【0097】本発明の露光工程で用いる電子写真用潜像担持体は、従来感光体として使用されているものをすべて使用することができる。具体的には、有機感光体および無機感光体を挙げることができる。このような感光体は、一般に、導電性基板上に、感光層を形成したものである。その導電性基板としては、例えば、アルミニウム、銅、亜鉛、ステンレス鋼、クロム、ニッケル、モリブデン、バナジウム、インジウム、金、白金等の金属又は合金を用いた金属板、金属ドラム、金属ベルト、あるいは導電性ポリマー、酸化インジウム等の導電性化合物やアルミニウム、パラジウム、金等の金属又は合金を塗布するか、蒸着するか或いはラミネートした紙、プラスチックフィルム、ベルト等が用いられる。さらに、必要に応じて導電性基板の表面には、画質に影響のない範囲で各種の処理、例えば、表面の陽極酸化被膜処理、熱水酸化処理や薬品処理、着色処理等又は砂目立て等の乱反

射処理等を行ったものも用いることができる。

【0098】本発明における感光層としては、単層構造の感光層を形成した潜像担持体や積層構造の感光層を形成した潜像担持体を用いることができる。特に、少なくとも電荷発生層及び電荷輸送層を順に形成した積層構造の感光層が形成されたものが好ましく用いられる。電荷発生層には、電荷発生物質としては、例えば、アゾ系顔料、キノン系顔料、ペリレン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料、ビスベンゾイミダゾール系顔料、10 フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、キノリン系顔料、レーキ系顔料、アゾレーキ系顔料、アントラキノン系顔料、オキサジン系顔料、ジオキサジン系顔料、トリフェニルメタン系顔料等の種々の有機顔料、アズレニウム系染料、スクエアリウム系染料、ピリリウム系染料、トリアリルメタン系染料、キサンテン系染料、チアジン系染料、シアニン系染料等の種々の染料、さらには、アモルファスセレン、トリゴナルセレン、テルル、セレンーテルル合金、硫化カドミウム、硫化アンチモン、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の無機材料が用いられるが、20 なかでも芳香族縮合環系顔料、ペリレン系顔料、アゾ系顔料が、感度、電気的安定性、さらに、照射光に対する光化学的安定性の面で好ましい。また、電荷発生物質の使用に際しては、上記のものを単独で又は2種以上を混合して用いる。

【0099】電荷発生層は、電荷発生材料を真空蒸着により形成するか又は有機溶剤中の結着樹脂に電荷発生材料を分散させた塗布液を塗布することにより形成する。その塗布の際、電荷発生層塗布液中の結着樹脂としては、ポリビニルチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ブチラールの一部がホルマールやアセトアセタール等で変性された部分アセタール化ポリビニルアセタール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル樹脂、変性エーテル型ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアセテート樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂、ポリビニルアントラセン樹脂、ポリビニルピレン等が用いられるが、これらに限定されるものではない。また、これらの結着樹脂は、単独で又は2種以上を混合して用いられる。電荷発生材料と結着樹脂との配合比は、体積比で、5:1~1:2の範囲が好ましい。

【0100】電荷発生層の厚さは、通常0.01~5μmであり、好ましくは0.1~2.0μmである。この厚さが0.01μmよりも薄いと、電荷発生層を均一に形成することが困難になり、一方、5μmを越えると電子写真特性が著しく低下する傾向がある。

【0101】また、電荷発生層中には、必要に応じて酸

化防止剤、光安定化剤等の安定剤を添加することができる。酸化防止剤としては、例えば、フェノール系、硫黄系、リン系、アミン系化合物等の酸化防止剤が挙げられる。光安定化剤としてはビス(ジチオベンジル)ニッケル、ジ-*n*-ブチルチオカルバミン酸ニッケル等が挙げられる。

【0102】本発明において、電荷発生層と導電性基板との間には、下引き層を設けることもできる。下引き層に用いる結着樹脂としては、以下のものが挙げられる。ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ジルコニウムキレート化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物、有機チタニル化合物、シランカップリング剤等の公知の材料を用いることができる。これらの材料は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。さらに、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、シリコーン樹脂等の微粒子を混合することができる。下引き層を形成する際の塗布方法としては、プレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等が採用される。下引き層の厚さは0.01~10μmであり、好ましくは0.05~2μmである。

【0103】電荷輸送層における電荷輸送材料としては、低分子化合物では、例えば、ピレン系、カルバゾール系、ヒドラゾン系、オキサゾール系、オキサジアゾール系、ピラゾリン系、アリールアミン系、アリールメタン系、ベンジジン系、チアゾール系、スチルベン系、ブタジエン系又は芳香族多環系等の各種有機化合物が用いられる。また、高分子化合物としては、例えば、ポリ-*N*-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-*N*-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルアンスラセン、ポリビニルアクリジン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂、トリフェニルメタンポリマー又はポリシラン等が用いられる。なかでも、トリフェニルアミン化合物及びトリフェニルメタン系化合物においては、フェニル基と共に不飽和結合又は芳香環を有しないものが蛍光を発し難いことから好ましく、また、窒素元素に直結した芳香環以外に、少なくとも1個以上のハロゲン元素を置換基として含有するものが、重原子効果により効果的に蛍光發

光の量子収率を低下させられることから好ましい。さらに、これらを含むポリマーを用いてもよい。

【0104】また、高分子電荷輸送材料を単独で形成してもよく、公知の結着樹脂に分散させて形成してもよい。高分子電荷輸送材料とヒドラゾン系電荷輸送材料、トリアリールアミン系電荷輸送材料、スチルベン系電荷輸送材料等を混合して用いてもよい。

【0105】また、電荷輸送層中には必要に応じて失活剤の安定剤を添加することができる。失活剤としては、例えば、ビス(ジチオベンジル)ニッケル、ジ-*n*-ブチルカルバミン酸ニッケル等があげられる。

【0106】本発明における電荷輸送層の形成に結着樹脂を用いる場合、電気絶縁性のフィルム形成可能な高分子重合体が好ましい。このような高分子重合体としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリビニルアセテート、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコーン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-*N*-ビニルカルバゾール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリスルホン、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、フェノール樹脂、ポリアミド、カルボキシメチルセルロース、塩化ビニリデン系ポリマーラテックス、ポリウレタン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの結着樹脂は、単独で又は2種以上を混合して用いられるが、特にポリカーボネート、ポリエステル、メタクリル樹脂、アクリル樹脂が、電荷輸送材料との相溶性、溶剤への溶解性、強度に優れていることから好ましい。

【0107】また、上記の結着樹脂の他に、可塑剤、表面改質剤、酸化防止剤、光劣化防止剤等の添加剤を使用することもできる。可塑剤としては、例えば、ビフェニル、塩化ビフェニル、ターフェニル、ジブチルフタレート、ジエチレングリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタレン、ベンゾフェノン、塩素化パラフィン、ポリプロピレン、ポリスチレン、各種フルオロ炭化水素等が挙げられる。酸化防止剤としては、例えば、フェノール系、硫黄系、リン系、アミン系化合物等の酸化防止剤が挙げられる。光劣化防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ヒンダードアミン系化合物等が挙げられる。

【0108】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## ①トナーの作製

## 1) フラッシング顔料の作製

＜マゼンタフラッシング顔料＞ポリエステル樹脂（ビスフェノールA型ポリエステル：ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ーシクロヘキサンジメタノールテレフタル酸、重量平均分子量：11,000、数平均分子量：3,500、Tg：65°C）70重量部とマゼンタ顔料（C. I. ピグメントレッド57:1）含水ペースト（顔料分40重量%）75重量部をニーダー型混練機に入れ混合し、徐々に加熱する。120°Cで混練を継続して、水相と樹脂相が分離した後、水を除去し、さらに樹脂相を混練して水を取り除き、脱水してマゼンタフ\*

## 2) 着色粒子の作製

## &lt;着色粒子の作製例1&gt;

- ・ポリエステル樹脂（ビスフェノールA型ポリエステル：ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ーシクロヘキサンジメタノールテレフタル酸、重量平均分子量：11000、数平均分子量：3500、Tg：65°C）

・上記マゼンタフラッシング顔料（顔料分30重量%）

【0112】上記成分をバンバリーミキサーにより溶融混練し、冷却後ジェットミルによる微粉碎と風力分級機による分級を行い、粉碎および分級の条件を変えて後記表1に示す各粒度分布の着色粒子M1、M2を得る。

【0113】<着色粒子の作製例2>マゼンタフラッシング顔料をシアンフラッシング顔料に代えた他は、着色粒子の作製例1と同様にして後記表1に示す着色粒子C1、C2を得る。なお、粉碎および分級の条件は、後記表1に示す粒度分布となるように調整する。

【0114】<着色粒子の作製例3>ポリエステル樹脂を50重量部とし、マゼンタフラッシング顔料25重量部をイエローフラッシング顔料50重量部に代えた他は、着色粒子の作製例1と同様にして、後記表1に示す着色粒子Y1、Y2を得る。なお、粉碎および分級の条件は、後記表1に示す粒度分布となるように調整する。

【0115】<着色粒子の作製例4>ポリエステル樹脂を90重量部とし、マゼンタフラッシング顔料25重量部をカーボンブラック（一次粒子平均径40nm）10重量部に代えた他は、着色粒子の作製例1と同様にして、後記表1に示す着色粒子K1、K2を得る。なお、粉碎および分級の条件は、後記表1に示す粒度分布となるように調整する。

【0116】以上のようにして得られた各着色粒子について、粒度分布、顔料粒子平均分散粒径、およびaDCをまとめて、後記表1に示す。

## 【0117】3) トナーの作製

前記M1、C1、Y1、K1の各着色粒子に、ヘキサメチルジシラザンで表面疎水化処理した一次粒子平均粒径40nmのシリカ(SiO<sub>2</sub>)微粒子と、メタチタン酸とイソブチルトリメトキシシランの反応生成物である一

\* ラッシング顔料を得る。

【0109】<シアンフラッシング顔料>マゼンタ顔料含水ペーストをシアン顔料（C. I. ピグメントブルー15:3）含水ペースト（顔料分40重量%）に代えた他はマゼンタフラッシング顔料と同様にしてシアンフラッシング顔料を得る。

【0110】<イエローフラッシング顔料>マゼンタ顔料含水ペーストをイエロー顔料（C. I. ピグメントイエロー17）含水ペースト（顔料分40重量%）に代えた他はマゼンタフラッシング顔料と同様にしてイエロークラッシング顔料を得る。

【0111】

66.7重量部

33.3重量部

次粒子平均粒径20nmのメタチタン酸化合物微粒子と、それぞれの着色粒子の表面に対する被覆率が40%となるように添加し、ヘンシェルミキサーで混合し、トナーを作製する。また、M2、C2、Y2、K2の各着色粒子には、それぞれの着色粒子の表面に対する被覆率が30%となるように添加した。得られた各トナーは、使用した各着色粒子の番号をそのまま使用して表記することとする。

【0118】なお、ここでいう着色粒子の表面に対する被覆率とは、前述の式（1）により求められる値F(%)をいう。得られた各トナーについて、全外添剤被覆率と、q/dのピーク値およびボトム値を既述の方法により測定した値と、をまとめて、下記表1に示す。

【0119】

【表1】

表1

トナー									
着色粒子	体積平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	1 $\mu\text{m}$ 以下の 粒子(個 数%)		2.5 $\mu\text{m}$ 以下の 粒子(個 数%)		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	顕料濃度 (重量%)	a DC	a/d ピーカ 値
		5 $\mu\text{m}$ 以上の 粒子(個 数%)	4 $\mu\text{m}$ 以下の 粒子(個 数%)	3.0	36.5				
M1	3.6	2.2	89.6	3.0	36.5	M	0.18	10	44.6
C1	3.6	1.6	90.8	3.0	38.0	C	0.23	10	44.6
Y1	3.6	1.7	90.6	2.9	37.3	Y	0.20	15	67.5
K1	3.6	2.0	88.0	3.0	41.2	K	-	10	42.0
M2	7.8	80.0	6.2	0.0	0.0	M	0.24	4	38.1
C2	7.5	78.0	7.8	0.0	0.0	C	0.21	4	36.0
Y2	7.6	81.1	7.6	0.0	0.0	Y	0.24	5	46.0
K2	8.2	88.2	4.2	0.0	0.0	K	-	3	29.5

※カラーレーは、Mがマゼンタ、Yがイエロー、Cがシアン、およびKがブラックをそれぞれ表す。

## 【0120】②キャリア製造例

体積平均粒子径 4.0  $\mu\text{m}$  の Cu-Zn フェライト微粒子 1.0 重量部に  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン 0.1 重量部を含有するメタノール溶液を添加し、ニードラーで被覆した後、メタノールを留去し、さらに 120 °C で 2 時間加熱して上記シラン化合物を完全に硬化させる。この粒子に、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート-メチルメタクリレート共重合体（共重合比 4.0 : 6.0）をトルエンに溶解させたものを添加し、真空減圧型ニードラーを使用してパーフルオロオクチルエチルメタクリレート-メチルメタクリレート共重合体のコーティン

グ量が 0.5 重量% となるように樹脂被覆し、以下の実施例および比較例で用いる樹脂被覆型キャリアを製造する。

【0121】〔現像剤の作製〕樹脂被覆型キャリア；1.0 重量部に対して、前記得られた各トナー；4 重量部を V 型混合機により混合し、実施例および比較例で用いる各二成分現像剤を得る。

【0122】〔各種評価試験方法〕上記得られた各二成分現像剤を使用して、以下に示すトナーの各種評価試験を行った。ここで、用いた各二成分現像剤において、含まれるトナーの番号が M1、C1、Y1、および K1 のものを順に実施例 1、2、3、および 4 と、含まれるトナーの番号が M2、C2、Y2、および K2 のものを順に比較例 1、2、3、および 4 とする。

【0123】なお、下記各種評価試験においては、転写材として富士ゼロックス社製 J コート紙を使用し、画像形成装置として富士ゼロックス社製 Color 935 改造機（潜像担持体及び露光装置を改造し、外部電源により、現像時に電圧を調整できるように改造したもの（以下、単に「Color 935 改造機」という））を用い、全て温度 22 °C、湿度 55% の環境条件にて行う。また、画像形成は、画像濃度 1.6 ~ 2.0 の範囲内になるように適宜調整しつつ行う。

【0124】帯電装置は、導電性基体の外周面を順次被覆する導電性ゴム層、ブリード防止層、分子内にイオン性セグメントを有するポリウレタンアイオノマーに電解質を含有させた抵抗制御層、および表面層から構成される。イオン性セグメントとしては、スルホン酸基を有する。また、上記ポリウレタンアイオノマーのガラス転移温度は 25 °C、体積固有抵抗率は 10<sup>10</sup> Ω cm である。電解質としては、過塩素酸リチウムを用いた。この帯電部材がロールとして構成され、感光体に接触して配置されている。該帯電装置を用いて、有機感光体を -500 V に帯電する。

【0125】<TMA>面積率 100% のベタ画像を作成し、当該画像部分の単位面積当たりのトナーの重量 (TMA : mg / cm<sup>2</sup>) を測定する。具体的な測定方法としては、10 cm<sup>2</sup> の面積の未定着ベタ画像を転写材上に作成し、これを秤量し、次いでエアブローにより転写材上の未定着トナーを除去した後、転写材のみの重量を測定し、未定着トナー除去前後の重量差から TMA を算出する。

【0126】<画像濃度>面積率 100% のベタ画像を作成し、X-Rite 404 (X-Rite 社製) を用いて、当該画像部分の画像濃度を測定する。

【0127】<細線再現性評価試験> 潜像担持体上に線幅 5.0  $\mu\text{m}$  になるように細線の画像を形成し、それを転写材に転写および定着した。転写材上の定着像の細線の画像を VH-6200 マイクロハイスクープ（キーエンス社製）を用いて倍率 175 倍で観察する。具体的な評

価基準は以下の通りである。

◎：細線がトナーにより均一に埋まり、エッジ部での乱れもない。

×：細線がトナーにより均一に埋まっていない。エッジ部でざつきが非常に目立つ。

【0128】<階調再現性評価試験>画像面積率10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、および100%の各水準の階調画像を作成し、X-Rite 404 (X-Rite社製)により画像濃度を測定し、階調性を判断する。具体的な評価基準は以下の通りである。

◎：低画像面積率部から高画像面積率部まで、全ての階\*

表2

		TMA	画像濃度	細線再現性	階調再現性	画像欠陥	備考
実施例1	M1	0.26	1.8	◎	◎	◎	細線のエッジが滑らか
実施例2	C1	0.25	1.8	◎	◎	◎	細線のエッジが滑らか
実施例3	Y1	0.30	1.8	◎	◎	◎	細線のエッジが滑らか
実施例4	K1	0.25	1.7	◎	◎	◎	細線のエッジが滑らか
比較例1	M2	0.66	1.8	×	×	×	エッジに凹凸が見られる
比較例2	C2	0.65	1.8	×	×	×	エッジに凹凸が見られる
比較例3	Y2	0.68	1.6	×	×	×	エッジに凹凸が見られる
比較例4	K2	0.72	1.8	×	×	×	エッジに凹凸が見られる

【0132】また、上記実施例1～4で得られた4色の二成分現像剤を使用して、フルカラー画像を形成したところ、中間色の発色性に優れ、濃度ムラのない高画質の画像を繰り返し得ることができた。これに対し、上記比較例1～4で得られた4色の二成分現像剤を使用して、フルカラー画像を形成したところ、得られた画像は中間色の発色性が劣り、鮮鋭度の低いものであった。

【0133】

【発明の効果】以上のように本発明の画像形成方法あるいは画像形成装置によれば、接触方式の帶電を行うことによっても、濃度ムラのない、中間調の再現に優れた高

\* 調画像について階調性が非常に良好である。

×：高／低画像面積率部で階調再現領域が狭く、階調性が不安定である。

【0129】<画像欠陥>画像面積率5%および10%の水準の階調画像を作成し、得られた画像を目視にて観察し、濃度ムラを評価する。具体的な評価基準は以下の通りである。

◎：5%、10%ともに濃度ムラがない。

×：5%、10%ともにやや濃度ムラが観察される。

【0130】以上の各評価結果を下記表2にまとめる。

【0131】

【表2】

画質の画像を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 C S G法により  $q/d$  値の度数分布を測定するための測定装置の概略斜視図である。

【符号の説明】

10：測定装置

12：胸部

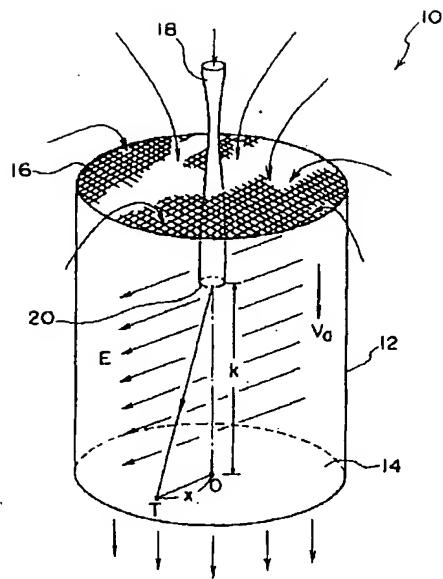
14：フィルター

16：メッシュ

18：サンプル供給筒

20：サンプル出口

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**